

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

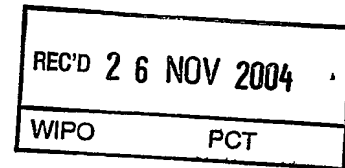
09.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 8 0 0 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 8 0 0 6 6]



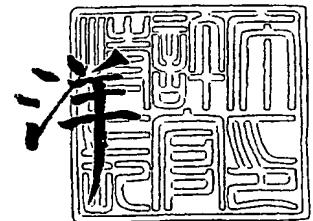
出 願 人 昭和電工株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 9 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 8 5 0 2 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 SDP4814
【提出日】 平成15年11月10日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01G 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 大森 和弘
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区大川町 5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
 【氏名】 網田 仁
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 13 番 9 号
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081086
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大家 邦久
 【電話番号】 03(3669)7714
【代理人】
 【識別番号】 100117732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小澤 信彦
【代理人】
 【識別番号】 100121050
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 林 篤史
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 043731
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0213106

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が粉体粒子表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 2】

混合層の厚みが、 $8 \sim 2000 \text{ nm}$ である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 3】

窒化珪素の含有量が、 $50 \sim 500000$ 質量 ppm である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 4】

窒化珪素が、 $\text{Si}_\alpha \text{N}_\beta$ (式中、 α 及び β は正の整数を表す。) で示される化合物である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 5】

窒化珪素が、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_2N_3 及び Si_3N_4 の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 6】

ニオブ層及び混合層中のニオブが、純ニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びこれらの水素化物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 7】

ニオブ化合物が、水素化ニオブ、窒化ニオブ及び酸化ニオブから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 8】

平均粒子径が、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 9】

比表面積が、 $0.5 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 1 に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉を造粒してなるコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 11】

ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が外表面近傍及び孔内表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 12】

混合層の厚みが、 $8 \sim 2000 \text{ nm}$ である請求項 11 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 13】

窒化珪素の含有量が、 $50 \sim 500000$ 質量 ppm である請求項 11 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 14】

平均粒子径が、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ である請求項 10 または 11 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 15】

比表面積が、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項 10 または 11 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 16】

細孔直径分布のピークが $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上存在する請求項 10 または 11 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 17】

細孔直径分布のピークが $0.1 \sim 0.9 \mu\text{m}$ に少なくとも 1 つ、 $0.9 \sim 3 \mu\text{m}$ に少なくとも 1 つ存在する請求項 16 に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

【請求項 18】

請求項 1～9 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉を焼結してなるコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 19】

請求項 10～17 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉を焼結してなるコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 20】

ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が焼結体の外表面近傍及び孔内表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 21】

混合層の厚みが、8～2000 nm である請求項 20 に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 22】

窒化珪素の含有量が、50～500000 質量 ppm である請求項 20 に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 23】

空孔率が 55 体積% 以上である請求項 18～20 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 24】

比表面積が、 $0.006 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上である請求項 18～20 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 25】

細孔直径分布のピークが $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上存在する請求項 18～20 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 26】

細孔直径分布のピークが $1.0 \mu\text{m}$ 未満に少なくとも 1 つ、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上に少なくとも 1 つ存在する請求項 25 に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 27】

直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が、全空孔容積の 13 体積% 以上である請求項 18～20 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 28】

容量が $40000 \sim 400000 \mu\text{FV/g}$ である請求項 18～20 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

【請求項 29】

請求項 18～28 のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサ。

【請求項 30】

誘電体が、窒化珪素を含む酸化ニオブを主成分とする請求項 29 に記載のコンデンサ。

【請求項 31】

コンデンサ用ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサにおいて、前記誘電体が窒化珪素を含む酸化ニオブを主成分とすることを特徴とするコンデンサ。

【請求項 32】

対電極の材料が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の材料である請求項 29 または 31 に記載のコンデンサ。

【請求項 33】

有機半導体が、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 32 に記載のコンデンサ。

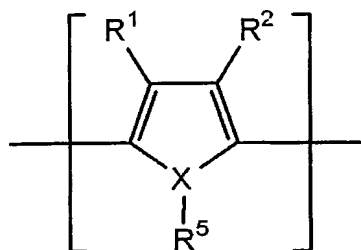
【請求項 34】

導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも1種である請求項33に記載のコンデンサ。

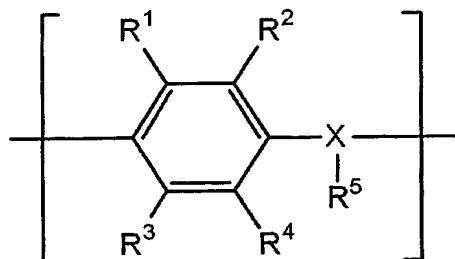
【請求項35】

導電性高分子が、下記一般式(1)または一般式(2)

【化1】



(1)



(2)

(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わし、

R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、

前記環状の結合鎖は、その任意の位置にカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を含んでもよく、

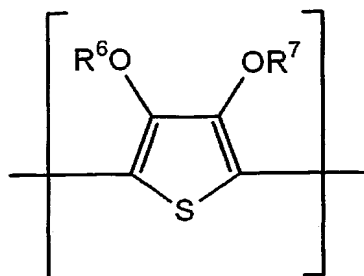
Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。)

で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である請求項33に記載のコンデンサ。

【請求項36】

導電性高分子が、下記一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わし、

前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である請求項33に記載のコンデンサ。

【請求項 37】

導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)にドーパントをドーブした導電性高分子である請求項 33 に記載のコンデンサ。

【請求項 38】

対電極の材料が、層状構造を少なくとも一部に有する請求項 29 または 31 に記載のコンデンサ。

【請求項 39】

対電極の材料が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含む請求項 29 または 31 に記載のコンデンサ。

【請求項 40】

請求項 29 ～ 39 のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子回路。

【請求項 41】

請求項 29 ～ 39 のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子機器。

【請求項 42】

ニオブ粉をエッチングする工程、窒化珪素をエッチング孔に含浸させる工程、及びエッチング孔を封止する工程を有することを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 43】

ニオブ粉が、平均粒径 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の一次粉、その凝集粉またはその造粒粉である請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 44】

エッチング工程の後で含浸工程の前、含浸工程の後で封止工程の前、または封止工程の後に、窒素、酸素、リン、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素をドーブする工程を含む請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 45】

エッチング孔の封止工程が、平均粒径 $1 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ のニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びそれらの水素化物の存在下で行われる請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 46】

ニオブ粉が、ニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びこれらの水素化物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 47】

ニオブ化合物が、窒素及び／または酸素を含むニオブ化合物である請求項 46 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 48】

エッチング工程で用いるエッチング剤が、酸またはアルカリである請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 49】

エッチング剤が、フッ化水素酸またはフルオロ酢酸を含む酸溶液である請求項 48 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 50】

エッチング剤が、 $\text{pH} 10$ 以上のアルカリ溶液である請求項 48 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 51】

含浸させる窒化珪素が、平均粒径 $1 \sim 200 \text{ nm}$ の粒子である請求項 42 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【請求項 52】

含浸工程で、超音波照射を行う請求項 41 に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】コンデンサ用ニオブ粉、ニオブ焼結体及びコンデンサ

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニオブ粉、それを用いた焼結体、その焼結体を用いたコンデンサ及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器は、形状の小型化、高速化、軽量化に伴い、これらの電子機器に使用されるコンデンサは、より小型で軽く、より大きな容量、より低いESRが求められている。

このようなコンデンサの中でもタンタルコンデンサは大きさの割に容量が大きく、しかも性能が良好なため、好んで使用されている。

【0003】

タンタルコンデンサの容量を上げるためには、粉体の使用量を増大させるか、タンタル粉をより微細化して表面積を増加させた焼結体を用いる必要がある。

粉体の使用量を増大させる方法は、コンデンサの構造が必然的に大型となり、小型化、軽量化の要求を満たさない。タンタル粉を微細化して表面積を増加させる方法では、タンタル焼結体の細孔直径が小さくなり、高容量のタンタルコンデンサを作製できず、またESRを低くすることができなかった。

【0004】

これらの欠点を解決する方法として、タンタルよりも誘電率が高く、密度が低い粉末材料を用いた焼結体のコンデンサが考えられる。このような誘電率の高い材料としてニオブが注目されている。

ニオブコンデンサは、タンタルコンデンサと同様の方法で製造される。

【0005】

ニオブコンデンサの陽極体として、一般的にニオブ粉の焼結体を使用されている。例えば、微細なニオブ粉末と液状バインダーとを混合することによりニオブ粉の造粒を行い、これを圧縮成形により成形し、さらにこの成形体に陽極リードを植設したものを高温、高真空焼結することによりニオブ陽極焼結体と言われる電極を製造する。このニオブ陽極焼結体の表面を電解酸化（化成）して非電導性絶縁層（ニオブの絶縁酸化物層）を生成させ、その層上に二酸化マンガンを電導性ポリマーなどの対電極層（陰極層）を形成させ、さらに対電極層上にカーボンペースト、銀ペーストなどを順次積層したのち、エポキシ樹脂のような材料で外装封止することにより、ニオブコンデンサが製造される。

【0006】

ニオブコンデンサはタンタルコンデンサに比べて安定性に劣る。

これは、電解酸化により生成するタンタルの絶縁酸化物層が五酸化タンタルのみで形成され、極めて高い安定性を持つことにある。これに反して、ニオブは、安定な半導体性の亜酸化物（例えば、二酸化ニオブ、一酸化ニオブなど）を含む五酸化ニオブを主体とした絶縁酸化物層を形成するため、漏れ電流値の増加、耐電圧（化成電圧／作動電圧の比）の低下など、電気的な安定性に劣る。

【0007】

また、化成における五酸化タンタルの厚さの増加が約2 nm/Vであるのに対し、化成における五酸化ニオブの厚さの増加は約3.7 nm/Vと厚いため、機械的な刺激、あるいは熱的な刺激に弱く、五酸化ニオブを主体とした絶縁酸化物層は壊れやすい。特に、対電極に電導性ポリマーを用いた場合、エポキシ樹脂等の材料を用いた外装封止時の漏れ電流の増加、基盤実装時の半田リフローにおける漏れ電流の増加が大きな問題となっている。また、近年、半田の鉛フリー化の要求が高まってきており、半田リフロー温度の上昇が、ニオブコンデンサの漏れ電流値をさらに増加させている。この様に、ニオブコンデンサの使用は、耐電圧が低い性質により作動電圧の低い分野、及び漏れ電流が影響を及ぼさな

い分野に制限されてきた。

これらの問題に対して様々なアプローチがなされている。

【0008】

特許文献1（特開平10-242004号公報）には、ニオブ粉を一部窒化することにより、ニオブコンデンサの漏れ電流値を改善することが記されている。

【0009】

特許文献2（WO00/49633）及び特許文献3（WO01/6525）には、Fe、Ni、Co、Si、Na、K、Mgを特定の元素とし、この含有量を総和で350ppm以下にするとニオブコンデンサの比漏れ電流値のバラツキを改善できることが記されている。

【0010】

特許文献4（WO00/15555）及び特許文献5（WO00/15556）には、酸素ゲッター金属の存在下、酸化ニオブを部分的に還元したコンデンサ用の酸素が減少した酸化ニオブ粉が開示されている。アノードの性質は開示されているが、コンデンサの作成例はない。

【0011】

特許文献6（WO02/15208）及び特許文献7（WO02/93596）には、ニオブ粉あるいは一酸化ニオブ粉に他元素を含ませること、あるいは合金化することによりコンデンサの漏れ電流値を低く改善できることが記されているが、耐電圧及び半田耐熱性の記載はない。

【0012】

特許文献8（特表2003-514378号公報）には、ニオブ粉表面に元素Al、Si、Ti、Zr、Mo、W、Y、Taをコートして、酸化物ニオブバリアー層にAl、Si、Ti、Zr、Mo、W、Y、Taの金属を含ませることが記されている。このニオブ粉から作成したアノードの性質は記されているが、コンデンサの作成例はない。

【0013】

特許文献9（WO01/26123）には、珪素-酸素結合を有する化合物、あるいは加水分解反応、縮合反応、酸化反応、熱反応などにより珪素-酸素結合を生成させる珪素含有化合物が、ニオブ表面の一部、あるいは大部分を覆った形状の組成物が記されている。化成時に、珪素-酸素結合を有する化合物が誘電酸化膜に取り込まれて、ニオブコンデンサの漏れ電流値及び容量劣化が改善されることが記されているが、耐電圧及び半田耐熱性の記載はない。

【0014】

この様に、種々の改善が試みられているが、未だ十分ではなく、特に耐電圧の向上及び半田耐熱性の向上が求められている。

【0015】

【特許文献1】 特開平10-242004号公報

【特許文献2】 国際公開第00/49633号パンフレット

【特許文献3】 国際公開第01/6525号パンフレット

【特許文献4】 国際公開第00/15555号パンフレット

【特許文献5】 国際公開第00/15556号パンフレット

【特許文献6】 国際公開第02/15208号パンフレット

【特許文献7】 国際公開第02/93596号パンフレット

【特許文献8】 特表2003-514378号公報

【特許文献9】 国際公開第01/26123号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、高い容量、低い漏れ電流、低いESR、 $\tan \delta$ 特性が良好なことはもとより、特に耐電圧と半田耐熱性の良好なニオブコンデンサ、及びそのコンデンサを作

成できるコンデンサ用ニオブ粉、ニオブ焼結体、及びそれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者らは、コンデンサの陽極に用いる焼結体として、窒化珪素とニオブの混合層を表面近傍に設けてなるニオブ粉あるいはその造粒粉の焼結体を用いることにより、高容量で、漏れ電流特性、ESR特性及び $\tan \delta$ 特性が良好であり、加えて特に耐電圧特性と半田耐熱性に優れたコンデンサが得られることを見出し、本発明を完成した。

【0018】

本発明は以下に示すコンデンサ用ニオブ粉、コンデンサ用ニオブ造粒粉、コンデンサ用ニオブ焼結体、コンデンサ及びそれらの製造方法である。

〔1〕ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が粉体粒子表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉。

〔2〕混合層の厚みが、 $8 \sim 2000 \text{ nm}$ である前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔3〕窒化珪素の含有量が、 $50 \sim 500000$ 質量ppmである前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔4〕窒化珪素が、 $\text{Si}_\alpha\text{N}_\beta$ （式中、 α 及び β は正の整数を表す。）で示される化合物である前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔5〕窒化珪素が、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_2N_3 及び Si_3N_4 の中から選ばれる少なくとも1種である前記4に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔6〕ニオブ層及び混合層中のニオブが、純ニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びこれらの水素化物から選ばれる少なくとも1種である前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔7〕ニオブ化合物が、水素化ニオブ、窒化ニオブ及び酸化ニオブから選ばれる少なくとも1種である前記6に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔8〕平均粒子径が、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔9〕比表面積が、 $0.5 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である前記1に記載のコンデンサ用ニオブ粉。

〔10〕前記1～9のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉を造粒してなるコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔11〕ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が外表面近傍及び孔内表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔12〕混合層の厚みが、 $8 \sim 2000 \text{ nm}$ である前記11に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔13〕窒化珪素の含有量が、 $50 \sim 500000$ 質量ppmである前記11に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔14〕平均粒子径が、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ である前記10または11に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔15〕比表面積が、 $0.5 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ である前記10または11に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔16〕細孔直径分布のピークが $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上存在する前記10または11に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔17〕細孔直径分布のピークが $0.1 \sim 0.9 \mu\text{m}$ に少なくとも1つ、 $0.9 \sim 3 \mu\text{m}$ に少なくとも1つ存在する前記16に記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉。

〔18〕前記1～9のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ粉を焼結してなるコンデンサ用ニオブ焼結体。

〔19〕前記10～17のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ造粒粉を焼結してなるコンデンサ用ニオブ焼結体。

〔20〕ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が焼結体の外表面近傍及び孔内表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ焼結体。

〔21〕混合層の厚みが、 $8 \sim 2000 \text{ nm}$ である前記20に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[22] 窒化珪素の含有量が、50～500000質量ppmである前記20に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[23] 空孔率が55体積%以上である前記18～20のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[24] 比表面積が、 $0.006\text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上である前記18～20のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[25] 細孔直径分布のピークが $0.01\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上存在する前記18～20のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[26] 細孔直径分布のピークが $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満に少なくとも1つ、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上に少なくとも1つ存在する前記25に記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[27] 直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の細孔の容積が、全空孔容積の13体積%以上である前記18～20のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[28] 容量が $40000\sim 400000\text{ }\mu\text{FV/g}$ である前記18～20のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体。

[29] 前記18～28のいずれかに記載のコンデンサ用ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサ。

[30] 誘電体が、窒化珪素を含む酸化ニオブを主成分とする前記29に記載のコンデンサ。

[31] コンデンサ用ニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とから構成されたコンデンサにおいて、前記誘電体が窒化珪素を含む酸化ニオブを主成分とすることを特徴とするコンデンサ。

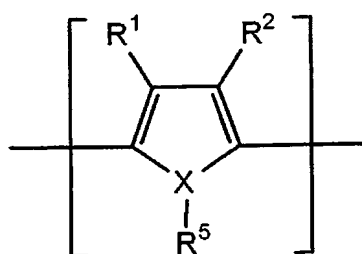
[32] 対電極の材料が、電解液、有機半導体及び無機半導体からなる群より選ばれる少なくとも1種の材料である前記29または31に記載のコンデンサ。

[33] 有機半導体が、ベンゾピロリン4量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体及び導電性高分子からなる群より選ばれる少なくとも1種である前記32に記載のコンデンサ。

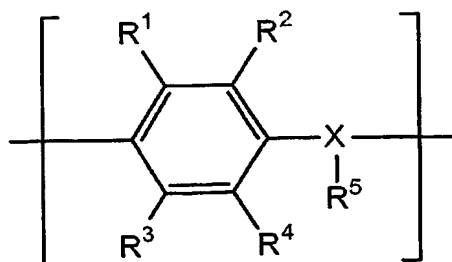
[34] 導電性高分子が、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン及びこれらの置換誘導体から選ばれる少なくとも1種である前記33に記載のコンデンサ。

[35] 導電性高分子が、下記一般式(1)または一般式(2)

【化1】



(1)



(2)

(式中、 $R^1\sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、またはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わし、

R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、

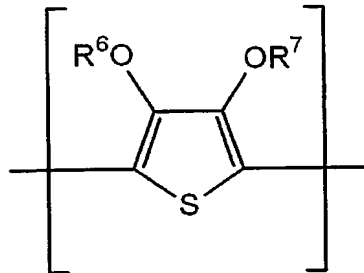
前記環状の結合鎖は、その任意の位置にカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を含んでもよく、

Xは酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 はXが窒素原子の時のみ存在して、独立して水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。）

で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前記33に記載のコンデンサ。

〔36〕導電性高分子が、下記一般式(3)

【化2】



(3)

(式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わし、

前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。)

で示される繰り返し単位を含む重合体に、ドーパントをドーブした導電性高分子である前記33に記載のコンデンサ。

〔37〕導電性高分子が、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)にドーパントをドーブした導電性高分子である前記33に記載のコンデンサ。

〔38〕対電極の材料が、層状構造を少なくとも一部に有する前記29または31に記載のコンデンサ。

〔39〕対電極の材料が、有機スルホン酸アニオンをドーパントとして含む前記29または31に記載のコンデンサ。

〔40〕前記29～39のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子回路。

〔41〕前記29～39のいずれかに記載のコンデンサを使用した電子機器。

〔42〕ニオブ粉をエッチングする工程、窒化珪素をエッチング孔に含浸させる工程、及びエッチング孔を封止する工程を有することを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔43〕ニオブ粉が、平均粒径0.05～5 μ mの一次粉、その凝集粉またはその造粒粉である前記42に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔44〕エッチング工程の後で含浸工程の前、含浸工程の後で封止工程の前、または封止工程の後に、窒素、酸素、リン、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーブする工程を含む前記42に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔45〕エッチング孔の封止工程が、平均粒径1nm～200nmのニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びそれらの水素化物の存在下で行われる前記42に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔46〕ニオブ粉が、ニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金及びこれらの水素化物から選ばれる少なくとも1種である前記42に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔47〕ニオブ化合物が、窒素及び／または酸素を含むニオブ化合物である前記46に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

〔48〕エッチング工程で用いるエッチング剤が、酸またはアルカリである前記42に記

載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

[49] エッチング剤が、フッ化水素酸またはフルオロ酢酸を含む酸溶液である前記48に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

[50] エッチング剤が、pH10以上のアルカリ溶液である前記48に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

[51] 含浸させる窒化珪素が、平均粒径1~200nmの粒子である前記42に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

[52] 含浸工程で、超音波照射を行う前記41に記載のコンデンサ用ニオブ粉の製造方法。

【0019】

[コンデンサ用ニオブ粉]

本発明のコンデンサ用ニオブ粉を用いることにより、特に耐電圧と半田耐熱性の良好なニオブコンデンサが得られる。この理由の詳細は明らかなではないが、次のように考えられる。

本発明のコンデンサ用ニオブ粉は、粉体粒子切断面のTEM（透過型電子顕微鏡）像及びEPMA（電子線マイクロアナライシス）により、粉体粒子の表面近傍から中心方向に窒化珪素とニオブの混合物からなる層と粒子中心部にニオブからなる層の2層から形成されていることが確認される。また、後述の方法で製造された造粒粉及び焼結体についても、その切断面分析により2層構造が保持されていることが確認される。

【0020】

本発明のコンデンサ用ニオブ粉から作製した焼結体を電解酸化すると絶縁酸化物層が形成される。この化成体（電解酸化したニオブ焼結体）の切断面分析により窒化珪素は絶縁酸化物層の中にも存在することが確認された。したがって、本発明のコンデンサ用ニオブ粉は、ニオブ酸化物のみからなる絶縁層に比べて耐電圧及び半田耐熱性の良好な新規な絶縁酸化物層を形成したものと考えられる。特に、窒化珪素として分子式 Si_3N_4 で表される窒化珪素が良好な耐電圧及び半田耐熱性を与える。これは、分子式 Si_3N_4 で表される窒化珪素が様々な酸化物と固溶体を形成する能力が高いことによると考えられる。

【0021】

本発明のニオブ粉において、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは重要である。これは、化成体の絶縁酸化物層に耐電圧及び半田耐熱性が向上するだけの窒化珪素を含有させる必要があるためである。ニオブの化成によって生成する絶縁酸化物層は、元のニオブ金属界面から外側に約26%、内側に約74%の厚さで生成するといわれており、絶縁酸化物層の大部分は元のニオブ金属界面より内側に生成することとなる（表面技術、447ページ、第54巻、第7号、2003年）。したがって、窒化珪素とニオブの混合層は、この内側に生成する絶縁酸化物層と同等あるいは、同等以上の厚さを有することが望ましい。一般的に、ニオブ固体電解コンデンサを作製する場合の化成は、3Vから150Vで行われ、好ましくは5Vから100V、さらに好ましくは10Vから80V、最も好ましくは13Vから70Vで行われる。前述のように、ニオブ絶縁酸化皮膜厚の成長は約3.7nm/化成Vであり、3V化成では約11nmの厚さを持つニオブ絶縁酸化皮膜が生成し、元のニオブ金属界面から内側の厚さは約8nm生成することとなる。したがって、窒化珪素とニオブの混合層の厚みは、8nm以上あることが好ましい。さらには13nm以上、27nm以上、35nm以上の厚みを有することが好ましい。

【0022】

混合層の厚みの上限は、理論上はニオブ粉の粒子半径となるが、厚すぎると容量の低下を招くので、最大でもニオブ粒子半径の約4/5程度とすることが好ましい。例えば、平均粒子径5 μm のニオブ粉であれば約2000nm、平均粒子径が3 μm であれば約1200nm、平均粒子径が1 μm であれば約400nm、平均粒子径が0.8 μm であれば約320nm、平均粒子径が0.5 μm であれば約200nm、平均粒子径が0.3 μm であれば約120nm、平均粒子径が0.2 μm であれば約80nm、平均粒子径が0.1 μm であれば約40nm、平均粒子径が0.05 μm であれば約20nmとなる。このよう

に、平均粒子径が小さくなれば、耐電圧及び半田耐熱性の効果を持たせたニオブ絶縁酸化皮膜を形成できる化成電圧は小さくなる。例えば、平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ であれば、耐電圧及び半田耐熱性の効果を持たせるための化成電圧は 146 V までとなり、平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ であれば 73 V まで、平均粒子径が $0.3\ \mu\text{m}$ であれば 44 V までとなる。

【0023】

本発明のニオブ粉において、窒化珪素とニオブの混合層とは、窒化珪素が微粒子としてニオブ層中に分散して存在する層である。粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層が存在するとは、ニオブ粉の粒子表面からある一定の深さまでの間に窒化珪素（微粒子）が埋め込まれるようにして分散している状態をいう。

【0024】

本発明のニオブ粉の表面近傍にある層は、窒化珪素とニオブの混合層とする必要がある。窒化珪素は絶縁体であるため、表面に窒化珪素の単独層があると、化成が十分に行なえず、不安定なニオブの絶縁体酸化皮膜しか形成できないからである。

【0025】

窒化珪素の含有量は、ICP分析による珪素含有量及び窒素酸素分析計による窒素含有量の測定により求めることができる。

窒化珪素の含有量は、粉体の粒子径、窒化珪素とニオブの混合層の厚さ、表面積などによって変化する。本発明の目的は、ニオブ粉から作製したニオブ焼結体の表面に化成によって形成されるニオブ絶縁酸化皮膜を安定化させることにより、耐電圧及び半田耐熱性を向上させることにあり、粉体のもつ表面積あたり十分な量の窒化珪素を含有させる必要がある。

【0026】

本発明によれば、 $0.5\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ粉体で、窒化珪素は粉体分析で 50 質量ppm 以上含まれていることが望ましい。 50 質量ppm 未満であると耐電圧及び半田耐熱性の効果が得られにくく、一方 500000 質量ppm を超えるとニオブの含有量が低くなり容量が低下する。したがって、 $50\sim500000\text{ 質量ppm}$ であることが好ましく、 $100\sim400000\text{ 質量ppm}$ 、 $150\sim300000\text{ 質量ppm}$ 、 $200\sim200000\text{ 質量ppm}$ がさらに好ましい。

【0027】

本発明における窒化珪素は、下記式(4)で示される窒素と珪素で構成される化合物であれば好適に使用できる。これらは、単独で、または2種以上を組み合わせて使用することもできる。



(式中、 α 及び β は正の整数を表す)

式(4)で示される化合物の具体例としては、 SiN 、 Si_2N_2 、 Si_2N_3 、 Si_3N_4 などが例示される。

これらの化合物は、無定形、非晶質、ガラス状、コロイド状、溶液、結晶などの形態をとる。これらの化合物を造粒して比較的大きな粒子として用いる場合には、造粒助剤として酸化マグネシウム、酸化イットリウムなどの酸化物が含まれるものであっても良い。

【0028】

後述の本発明製造方法に従って得られるニオブ粉では、窒化珪素はニオブ粒子に形成されたエッチングピット（孔）に封入されて、窒化珪素とニオブの混合層を形成する。したがって、窒化珪素は、エッチングピット径の大きさ、深さにもよるが、通常 $1\sim200\text{ nm}$ の粒子であることが好ましく、 $1\sim100\text{ nm}$ 、 $1\sim50\text{ nm}$ がさらに好ましい。粒子の形状は、球状、扁平状、柱状、フレーク状など特に制限はないが、エッチングピットへの導入のしやすさから球状であることが好ましい。

【0029】

本発明のニオブ粉のその他の物性は、好ましくは以下の通りである。

平均粒子径: $0.05\sim5\ \mu\text{m}$ 、

嵩密度: $0.2\sim3.5\text{ g/ml}$ 、

タッピング密度: $0.2 \sim 3.0 \text{ g/ml}$ 、
比表面積: $0.5 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0030】

[コンデンサ用ニオブ粉の製造]

本発明のコンデンサ用ニオブ粉は、ニオブ粉をエッチングする工程、窒化珪素をエッチングピットに含浸させる工程、及びエッチングピットを封止する工程を含む方法により製造することができる。

【0031】

本発明で用いるコンデンサ用ニオブは、ニオブを主成分とし、コンデンサを製造するための素材となり得るものである。これには、純ニオブのほか、例えば、ニオブと合金となり得る成分、窒素 ($50 \sim 50000 \text{ ppm}$)、及び/または酸素 ($2000 \sim 20000 \text{ ppm}$) 等の成分を含む導電性 (半導体を含む) ニオブ化合物であってもよい。窒素及び/または酸素を含むニオブ化合物としては、例えば一窒化二ニオブ、一酸化ニオブ及び/または一酸化六ニオブを挙げることができる。通常、これらの化合物は、無定形、非晶質、ガラス状、コロイド状、結晶などの形態をとる。また、これら純ニオブ、ニオブ合金、ニオブ化合物の水素化物であっても良い。前記ニオブ合金及びニオブ化合物のニオブ以外の成分としては、水素、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、プラチナ、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ、鉛、窒素、リン、砒素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が例示できる。さらに、本発明における前述のニオブ粉をエッチングしたのち窒化珪素を含浸する工程の前に、または、前述の窒化珪素を含浸したのちエッチングピットを封止する工程の前に、あるいは前述のエッチングピットを封止する工程の前後に、窒素、酸素、ホウ素、リン、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素をドーピングする工程を設けても良い。窒素のドーピングには、例えばガス窒化、イオン窒化、固体窒化法等が用いられ、中でも窒素をニオブ粒子の表面に均一分布できるガス窒化法が好ましい。

【0032】

コンデンサ用ニオブ粉の製造に用いるニオブ粉は、平均粒径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の一次粉、凝集粉、造粒粉などが好適に使用できる。このニオブ粉は、球状、棒状、扁平状、ブレード状など、形状に左右されず好適に使用できる。より高容量のコンデンサ用ニオブ焼結体を得るためには、熱履歴が少なく、比表面積の大きいニオブ粉を用いることが望ましい。したがって、原料ニオブ粉としては1次粉を用いることが特に好ましい。

【0033】

この様なニオブ粉は、米国特許4084965号公報、特開平10-242004号公報、特開2002-25864号公報などに記載されている粉碎によるニオブ粉、ニオブ化合物粉、ニオブ合金粉の製造方法、米国特許1728941号明細書、米国特許4687632号明細書、特開2000-119710号公報などに記載されているニオブ酸化物やニオブハロゲン化物の還元によるニオブ粉の製造方法など公知の方法を用いて調製することができる。

【0034】

この原料ニオブ粉をエッチングしてエッチングピット (細孔) を形成する。エッチングは、アルカリ性溶液または酸性溶液を用いる化学エッチング法が好ましい。アルカリ性溶液または酸性溶液は併用してもよい。

アルカリ性溶液としては、アルカリ金属溶液、アルカリ土類金属溶液、アミン溶液、アンモニア溶液、4級アンモニウム塩溶液などを用いることができる。これらの溶液を混合

して用いても良い。媒体としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、セルソルブ類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、DMSO（ジメチルスルフォキサイド）、DMF（ジメチルホルムアミド）などの有機溶剤や水を用いることができる。これらの媒体を混合して用いても良い。エッチングに用いたアルカリは十分に除去する必要がある。除去する方法として減圧留去が簡便で好ましい。したがって、比較的低い温度で蒸気圧をもつアルカリ剤が好ましい。アンモニア溶液、メチルアミン溶液、ジメチルアミン溶液などが特に好ましい。アルカリ性溶液中のアルカリ性を示す物質の濃度は、ニオブ粉の粒径、反応温度などによって異なるが、0.1～50質量%が望ましく、1～30質量%がより好ましく、3～20質量%がさらに好ましい。

【0035】

酸性溶液としては、フッ化水素酸溶液、フルオロ酢酸溶液などを用いることができる。エッチング反応を制御するために、例えば、硝酸、硫酸、塩酸などの他の酸と混合して用いても良い。媒体としては、アルカリ性溶液と同様な有機溶剤及び水を用いることができ、また混合して用いてもよい。酸性溶液中のフッ化水素やフルオロ酢酸の濃度は、0.01～30質量%が望ましく、0.1～10質量%が好ましく、0.2～7質量%がさらに好ましい。

【0036】

アルカリ性条件下のエッチング反応は、酸性のそれに比べてゆっくりと進行する。アルカリ条件下のエッチングは、より厳しい条件下で行うことが望ましい。したがって、pH 8以上が好ましく、pH 9以上がさらに好ましく、pH 10以上が特に好ましい。

【0037】

エッチング反応は、通常、アルカリ性溶液または酸性溶液の凝固点以上100℃以下、1分から100時間で行われる。反応が速い場合は、より低い温度で行うことが望ましいが、低すぎると反応が極端に遅くなるため、-100℃～80℃で行うことが好ましく、-30℃～60℃で行うことがさらに好ましく、-10℃～40℃で行うことが特に好ましい。

【0038】

エッチング反応終了後、水などの溶媒でアルカリ性溶液や酸性溶液を十分に洗浄除去する。その後、減圧下、80℃以下で乾燥することにより、粉体表面上にエッチングピットが形成されたニオブ粉が得られる。エッチングピットの径は、原料ニオブ粉の粒径やエッチング条件にもよるが、通常5～200nmである。

【0039】

続いて、このニオブ粉のエッチングピットに窒化珪素を³含浸させる。不活性ガス存在下、前述の平均粒子径が1～200nmの窒化珪素粉とエッチングピットを形成したニオブ粉をナウターミキサー、V型混合機などの装置を用いて十分に混合する。0.3mm以上の窒化珪素のボールを共存させると混合の効率は高くなる。混合は、少なくとも5分間以上行うことが望ましい。その後、超音波を1秒から10時間照射し、窒化珪素粉をエッチングピットに含浸させる。超音波を長時間照射するよりも、短時間の照射、粉末の混合を繰り返す方が含浸の効率がよい。通常、10秒間の超音波照射を3回以上行うことが望ましく、10回以上行うことが好ましく、20回以上行うことがさらに好ましい。超音波の周波数は15kHz以上が好ましく20kHz以上が特に好ましい。その出力は、容器の材質、形状、大きさ、ニオブ粉の量などによって異なるが、通常100W以上であることが好ましい。窒化珪素とエッチングピットを形成したニオブ粉の混合、それに続く超音波照射を行うときの温度は、通常、室温で行われる。50℃以上に温度が上昇する場合は冷却することが望ましい。0℃以下で行うことは、特に問題はないが、冷凍機などの設備が必要となり、経済的に好ましくない。

【0040】

超音波照射後、エッチングピットに窒化珪素粉末を³含浸させたニオブ粉と過剰の窒化珪素の混合物を水などの溶媒に分散させる。ニオブ粉と、窒化珪素の比重差及び粒径差を利用して、ニオブ粉のみを遠心沈降させ、過剰の窒化珪素を含む上澄みをデカンテーション

する。この時の温度は、0～50℃であることが好ましい。50℃以上になると水とニオブの反応が進行しやすくなり、酸素濃度が増加し、焼結体作成時の焼結性を阻害しやすくなる。0℃以下にすることは、特に問題はないが、冷凍機などの設備が必要になり経済的に好ましくない。得られたニオブ粉をさらに水などの溶媒に分散して遠心沈降させ、デカンテーションする操作を繰り返して行っても良い。分散させる溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、セルソルブ類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、DMSO（ジメチルスルフォキサイド）、DMF（ジメチルホルムアミド）などの有機溶剤や水が好適に使用できる。これらの溶媒を混合して用いても良い。

【0041】

この様にして得られたエッチングピットに窒化珪素粉末を含有するニオブ粉の湿体を溶媒に良く分散し、ニオブ製のポットミル、ビーズミル、振とう混合機、V型混合機などの装置にニオブビーズと共にに入れて激しく混合する。この時、ニオブビーズとミル内壁にエッチングピットに窒化珪素粉末を含有するニオブ粉が激しく挟まれることによりニオブの表面が変形してエッチングピットを封鎖し、窒化珪素をニオブ粉に固定する。激しく混合する温度は、0～50℃であることが好ましい。50℃以上になると水とニオブの反応が進行しやすくなり、酸素濃度が増加し、焼結体作成時の焼結性を阻害しやすくなる。0℃以下にすることは、特に問題はないが、冷凍機などの設備が必要になり経済的に好ましくない。この激しい混合に要する時間は、通常、1分以上1000時間以下である。さらに、添加した窒化珪素と同等の平均粒子径を持つ、ニオブ、一酸化ニオブ、一酸化六ニオブ、二酸化ニオブ、五酸化ニオブ、窒化ニオブ、一窒化二ニオブなどのニオブ化合物、ニオブ合金やこれらの水素化物などの添加すると、より短時間で窒化珪素をニオブ粉に固定できる。これらの化合物を添加した場合の混合に要する時間は、通常、1分以上100時間以下である。分散させる溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、セルソルブ類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、DMSO（ジメチルスルフォキサイド）、DMF（ジメチルホルムアミド）などの有機溶剤や水が好適に使用できる。これらの溶媒を混合して用いても良い。

【0042】

エッチングピットを封止して窒化珪素を封入した本発明のニオブ粉は、ニオブビーズが分離された後に、必要により、減圧下で80℃以下で乾燥される。

【0043】

原料ニオブ粉または窒化珪素を封止するために添加したニオブ粉に、水素化物を用いた場合には、ニオブ粉をエッチングする工程の前に、あるいは窒化珪素をエッチングピットに含浸させる工程の前に、あるいはエッチングピットを封止する工程の前後に、脱水素する工程を設けることもできる。脱水素は、減圧下、200℃～900℃で行うことができる。

【0044】

[ニオブ造粒粉]

本発明のコンデンサ用ニオブ造粒粉は、多孔質構造を有しており、表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層が存在することに特徴がある。ここで、表面近傍とは、外表面及び細孔内表面の両方が含まれる。

ニオブ造粒粉としては、それぞれ以下に示す値を有するものが好ましい。

平均粒子径:	10～1000 μm
嵩密度:	0.4～2.3 g/ml
タッピング密度:	0.5～2.5 g/ml
安息角:	10～60度
窒化珪素とニオブ層の厚さ:	8～2000 nm
窒化珪素含有量:	50～500000質量ppm
細孔直径ピーク:	0.01～500 μm
細孔直径ピーク数:	1つ以上
比表面積:	0.5～40 m^2/g

特に、細孔直径ピークを2つ以上持つ場合は、 $0.1 \sim 0.9 \mu\text{m}$ に少なくとも1つ、 $0.9 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ に少なくとも一つ細孔直径ピークが存在することが好ましい。

【0045】

本発明のコンデンサ用ニオブ造粒粉は、上記のコンデンサ用ニオブ粉あるいはその二次凝集粉を造粒することにより製造することができる。造粒粉は、前記ニオブ一次粉あるいはその二次凝集粉に比べて流れ性が良好であり、焼結体を作製する上での取扱性に優れる。

造粒の方法としては、減圧下、約 $400^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 程度の温度で1分～100時間熱に曝すことによる熱凝集が一般的である。特に、W002/093596号やW002/092864号に記載されている賦活剤を用いて造粒粉を製造する方法を用いることが好ましい。この方法により細孔直径分布を調整した多孔質のコンデンサ用ニオブ造粒粉を容易に得ることができ、この造粒粉を用いてなる焼結体はコンデンサを製造するときの陰極剤の含浸性が良好となり、コンデンサの電気特性が安定する。

【0046】

[焼結体]

本発明のコンデンサ用ニオブ焼結体は、多孔質構造を有し、細孔表面近傍を含む表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層が存在することに特徴がある。好ましい物性値を以下に示す。

体積:	$0.3 \sim 1000 \text{ mm}^3$
密度:	$2.5 \sim 4.0 \text{ g/ml}$
空孔率;	55体積%以上
窒化珪素とニオブ層の厚さ:	$8 \sim 2000 \text{ nm}$
窒化珪素含有量:	$50 \sim 500000 \text{ 質量ppm}$
細孔ピークトップ:	$0.01 \sim 100 \mu\text{m}$
細孔ピークトップ数:	1つ以上
比表面積;	$0.006 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ 以上
容量;	$40000 \sim 400000 \mu\text{FV/g}$

特に、細孔直径ピークを複数持つ場合は、 $1.0 \mu\text{m}$ に未満に少なくとも1つ、 $1 \mu\text{m}$ 以上に少なくとも一つ細孔直径ピークが存在することが好ましい。さらに、直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積が全細孔容積の13体積%以上あることが好ましい。

【0047】

本発明のニオブ焼結体は、前述のニオブ粉またはニオブ造粒粉を用いて、公知の方法、すなわち原料粉体を引き出しリード線と共に自動成形機を用いて所定の形状に加圧成形した後、例えば、 $10^{-5} \sim 10^2 \text{ Pa}$ で1分～10時間、 $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $1000^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の範囲で加熱することにより製造することができる。

【0048】

前述のニオブ造粒粉を用いる場合、引き出しリード線の材質は、ニオブ、ニオブ化合物、ニオブ合金であれば、好適に使用できるが、粉材と同じ構造を持つことが好ましい。したがって、窒化珪素とニオブの混合層とからなり、前記混合層がニオブリードの表面近傍に存在するニオブリードを用いることが好ましい。この理由は、焼結体を化成する際に、リード線の一部も化成されるため、リード線に形成される絶縁酸化皮膜も安定化する必要があるからである。窒化珪素とニオブの混合層の厚さや窒化珪素の含有量は、粉体と同程度であることが好ましい。この方法を用いて製造した本発明のニオブ焼結体は、コンデンサを製造する際に陰極剤の含浸性が良好となり、コンデンサの電気特性が安定する。

【0049】

含浸性の良好な、比較的大きなサイズ(10 mm^3 以上)の焼結体を製造する場合は、コンデンサ用ニオブ粉と細孔形成剤と有機バインダーとを混合し混合物を得る混合工程と、混合物を圧縮成形して成形体を得る成形工程と、成形体を焼結して細孔形成剤を含む焼結体を得る焼結工程と、焼結体に含まれる細孔形成剤を除去する除去工程とを順次行う固

体電解コンデンサ用ニオブ焼結体電極の製造方法（特願 2003-123208）を用いることができる。この方法で製造されたニオブ焼結体は、上記の物性を持ち、質量当たりの比表面積と焼結体密度とから計算される体積当たりの焼結体の比表面積は $0.01 \text{ m}^2 / \text{mm}^3$ 以上とすることもできる。容量は、約 20 mm^3 の焼結体について $800 \mu\text{F} / \text{個}$ 以上、さらには $1000 \mu\text{F} / \text{個}$ 以上のものを得ることができる。また、焼結体の体積を 50 mm^3 、 100 mm^3 と大きくしても陰極割合浸率の大きな低下がなく、ESR が安定した、耐電圧性及び半田耐熱性の良好なコンデンサとすることができる。

【0050】

[コンデンサ]

次に、コンデンサ素子について説明する。

前述したニオブ焼結体を一方の電極とし、対電極との間に介在した誘電体とからコンデンサを製造することができる。例えば、ニオブ焼結体を一方の電極とし、その焼結体表面（細孔内表面含む）上に誘電体を形成し、前記誘電体上に対電極を設け、コンデンサを構成する。

【0051】

ここでコンデンサの誘電体として、酸化ニオブを主体とする誘電体が好ましく、五酸化ニオブを主体とする誘電体がさらに好ましい。本発明においてはこれら誘電体層中に窒化珪素が含まれることにより物性が改善される。

五酸化ニオブを主体とする誘電体は、例えば、一方の電極であるニオブ焼結体を電解酸化することによって得られる。ニオブ電極を電解液中で電解酸化するには、通常プロトン酸水溶液、例えば、 0.1% リン酸水溶液、硫酸水溶液または 1% の酢酸水溶液、アジピン酸水溶液等を用いて行われる。このように、ニオブ電極を電解液中で化成して酸化ニオブ誘電体を得る場合、本発明のコンデンサは、電解コンデンサとなりニオブ電極が陽極となる。

【0052】

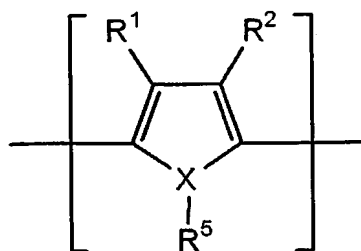
本発明のコンデンサにおいて、ニオブ焼結体の対電極（対極）は格別限定されるものではなく、例えば、アルミ電解コンデンサ業界で公知である電解液、有機半導体及び無機半導体から選ばれた少なくとも 1 種の材料（化合物）が使用できるが、特に、有機半導体を用いた場合、コンデンサの半田耐熱性に対する効果が大きい。この理由は、無機半導体は熱膨張などの熱に対する変化が小さいが、有機半導体は大きいと推測される。

【0053】

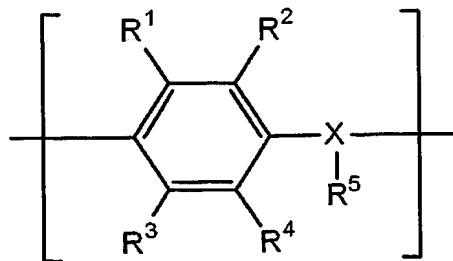
有機半導体の具体例としては、ベンゾピロリン 4 量体とクロラニルからなる有機半導体、テトラチオテトラセンを主成分とする有機半導体、テトラシアノキノジメタンを主成分とする有機半導体、あるいは下記一般式（1）または一般式（2）で表される繰り返し単位を含む導電性高分子が挙げられる。

【0054】

【化 3】



(1)



(2)

【0055】

式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～10 の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、アルコキシ基あるいはアルキルエステル基、または

ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、1級、2級もしくは3級アミノ基、 CF_3 基、フェニル基及び置換フェニル基からなる群から選ばれる一価基を表わす。 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよい。前記環状結合鎖には、カルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよい。 X は酸素、硫黄または窒素原子を表し、 R^5 は X が窒素原子の時のみ存在して、独立して水素または炭素数1～10の直鎖上もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基を表す。

【0056】

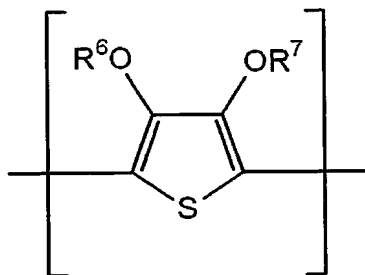
さらに、本発明においては前記一般式(1)または一般式(2)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、好ましくは、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基またはアルコキシ基を表し、 R^1 と R^2 及び R^3 と R^4 は互いに結合して環状になっていてもよい。

【0057】

さらに、本発明においては、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を含む導電性高分子は、好ましくは下記一般式(3)で示される構造単位を繰り返し単位として含む導電性高分子が挙げられる。

【0058】

【化4】



(3)

【0059】

式中、 R^6 及び R^7 は、各々独立して水素原子、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和のアルキル基、または該アルキル基が互いに任意の位置で結合して、2つの酸素元素を含む少なくとも1つ以上の5～7員環の飽和炭化水素の環状構造を形成する置換基を表わす。また、前記環状構造には置換されていてもよいビニレン結合を有するもの、置換されていてもよいフェニレン構造のものが含まれる。

【0060】

このような化学構造を含む導電性高分子は、ドーパントがドーブされる。ドーパントには公知のドーパントが制限なく使用できる。

無機半導体の具体例としては、二酸化鉛または二酸化マンガンの主成分とする無機半導体、四三酸化鉄からなる無機半導体などが挙げられる。このような半導体は単独でも、または二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0061】

一般式(1)または一般式(2)で表される繰り返し単位を含む重合体としては、例えば、ポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール、及びこれらの置換誘導体や共重合体などが挙げられる。中でもポリピロール、ポリチオフェン及びこれらの置換誘導体(例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等)が好ましい。

【0062】

上記有機半導体及び無機半導体として、電導度 $10^{-2} \text{ S/cm} \sim 10^3 \text{ S/cm}$ の範囲

のものを使用すると、作製したコンデンサのインピーダンス値がより小さくなり高周波での容量をさらに一層大きくすることができる。

【0063】

前記導電性高分子層を製造する方法としては、例えばアニリン、チオフェン、フラン、ピロール、メチルピロールまたはこれらの置換誘導体の重合性化合物を、脱水素的2電子酸化の酸化反応を充分行わせ得る酸化剤の作用で重合する方法が採用される。重合性化合物(モノマー)からの重合反応は、例えばモノマーの気相重合、溶液重合、電解重合等があり、誘電体を有するニオブ焼結体の表面に形成される。導電性高分子が溶液塗布可能な有機溶媒可溶性のポリマーの場合には、表面に塗布して形成する方法が採用される。

【0064】

溶液重合による好ましい製造方法の1つとして、誘電体層を形成したニオブ焼結体を、酸化剤を含む溶液(溶液1)に浸漬し、次いでモノマー及びドーパントを含む溶液(溶液2)に浸漬して重合し、該表面に導電性高分子層を形成得する方法が例示される。また、前記焼結体を、溶液2に浸漬した後で溶液1に浸漬してもよい。また、前記溶液2においては、ドーパントを含まないモノマー溶液として前記方法に使用してもよい。また、ドーパントを使用する場合、酸化剤を含む溶液に共存させて使用してもよい。

【0065】

このような重合工程操作を、誘電体を有する前記ニオブ焼結体に対して1回以上、好ましくは3~20回繰り返すことによって緻密で層状の導電性高分子層を容易に形成することができる。

【0066】

本発明のコンデンサの製造方法においては、酸化剤はコンデンサ性能に悪影響を及ぼすことなく、その酸化剤の還元体がドーパントになって導電性高分子の電動度を向上させる酸化剤であれば良く、工業的に安価で製造上取り扱いの容易な化合物が好まれる。

このような酸化剤としては、具体的には、例えばFeCl₃やFeClO₄、Fe(有機酸アニオン)塩等のFe(III)系化合物類、または無水塩化アルミニウム/塩化第一銅、アルカリ金属過硫酸塩類、過硫酸アンモニウム塩類、過氧化物類、過マンガン酸カリウム等のマンガノ類、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノ(DDQ)、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノ、テトラシアノ-1,4-ベンゾキノ等のキノ類、よう素、臭素等のハロゲン類、過酸、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸等のスルホン酸、オゾン等及びこれら複数の酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【0067】

これらの中で、前記Fe(有機酸アニオン)塩を形成する有機酸アニオンの基本化合物としては、有機スルホン酸または有機カルボン酸、有機リン酸、有機ホウ酸等が挙げられる。有機スルホン酸の具体例としては、ベンゼンスルホン酸やp-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、 α -スルホナフタレン、 β -スルホナフタレン、ナフタレンジスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸(アルキル基としてはブチル、トリイソプロピル、ジ-tert-ブチル等)等が使用される。

【0068】

一方、有機カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、シュウ酸等が挙げられる。さらに本発明においては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質アニオンも使用される。なお、これら有機スルホン酸または有機カルボン酸の例は単なる例示であり、これらに限定されるものではない。また、前記アニオンの対カチオンは、H⁺、Na⁺、K⁺等のアルカリ金属イオン、または水素原子やテトラメチル基、テトラエチル基、テトラブチル基、テトラフェニル基等で置換されたアンモニウムイオン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。前記の酸化剤のうち、特に好ましいのは、3価のFe系化合物類、または塩化第一銅系、過硫酸アルカリ塩類、過硫酸アンモニウム塩類酸類、キノ類を含む酸化

剤である。

【0069】

導電性高分子の重合体組成物の製造方法において必要に応じて共存させるドーパント能を有するアニオン（酸化剤の還元体アニオン以外のアニオン）は、前述の酸化剤から產生される酸化剤アニオン（酸化剤の還元体）を対イオンに持つ電解質アニオンまたは他の電解質アニオンを使用することができる。具体的には、例えば PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- の如き第15族元素のハロゲン化物アニオン、 BF_4^- の如き第13族元素のハロゲン化物アニオン、 I^- (I_3^-)、 Br^- 、 Cl^- の如きハロゲンアニオン、 ClO_4^- の如き過ハロゲン酸アニオン、 AlCl_4^- 、 FeCl_4^- 、 SnCl_5^- 等の如きルイス酸アニオン、あるいは NO_3^- 、 SO_4^{2-} の如き無機酸アニオン、または p -トルエンスルホン酸やナフタレンスルホン酸、炭素数1～5のアルキル置換ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸アニオン、 CF_3SO_3^- 、 CH_3SO_3^- の如き有機スルホン酸アニオン、または CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ のごときカルボン酸アニオン等のプロトン酸アニオンを挙げることができる。

【0070】

また、同じく、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリ- α -メチルスルホン酸、ポリエチレンスルホン酸、ポリリン酸等の高分子電解質のアニオン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかしながら、好ましくは、高分子系及び低分子系の有機スルホン酸化合物あるいはポリリン酸化合物のアニオンが挙げられ、望ましくは芳香族系のスルホン酸化合物（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム等）がアニオン供出化合物として用いられる。

【0071】

また、有機スルホン酸アニオンのうち、さらに有効なドーパントとしては、分子内に一つ以上のスルホアニオン基 ($-\text{SO}_3^-$) とキノン構造を有するスルホキノン化合物や、アントラセンスルホン酸アニオンが挙げられる。

【0072】

前記スルホキノン化合物のスルホキノンアニオンの基本骨格として、 p -ベンゾキノン、 o -ベンゾキノン、1,2-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、2,6-ナフトキノン、9,10-アントラキノン、1,4-アントラキノン、1,2-アントラキノン、1,4-クリセンキノン、5,6-クリセンキノン、6,12-クリセンキノン、アセナフトキノン、アセナフテンキノン、カンホルキノン、2,3-ボルナジオン、9,10-フェナントレンキノン、2,7-ピレンキノンが挙げられる。

【0073】

対電極（対極）が固体の場合には、所望により用いられる外部引き出しリード（例えば、リードフレームなど）との電氣的接触をよくするため、その上に導電体層を設けてもよい。

【0074】

導電体層としては、例えば、導電ペーストの固化、メッキ、金属蒸着、耐熱性の導電樹脂フィルムなどにより形成することができる。導電ペーストとしては、銀ペースト、銅ペースト、アルミペースト、カーボンペースト、ニッケルペーストなどが好ましいが、これらは、1種を用いても2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合、混合してもよく、または別々の層として重ねてもよい。導電ペースト適用した後、空气中に放置するか、または加熱して固化せしめる。メッキとしては、ニッケルメッキ、銅メッキ、銀メッキ、アルミメッキなどがあげられる。また、蒸着金属としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀などが挙げられる。

【0075】

具体的には、例えば第二の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂のような材料で封止してコンデンサが構成される。このコンデンサは、ニオブ焼結体と一体に焼結成形された、または、後で溶接されたニオブリードまたはタンタルリー

ドを有していてもよい。

【0076】

以上のような構成の本発明のコンデンサは、例えば、樹脂モールド、樹脂ケース、金属性の外装ケース、樹脂のディッピング、ラミネートフィルムによる外装により各種用途のコンデンサ製品とすることができる。

【0077】

また、対電極が液体の場合には、前記両極と誘電体から構成されたコンデンサを、例えば、対電極と電氣的に接続した缶に収納してコンデンサが形成される。この場合、ニオブ焼結体の電極側は、前記したニオブまたはタンタルリードを介して外部に導出すると同時に、絶縁性ゴムなどにより、缶との絶縁がはかられるように設計される。

【発明の効果】

【0078】

本発明のコンデンサは、高容量、低ESRで、耐電圧及び半田耐熱性に優れ、漏れ電流値の小さな長期信頼性の良好なコンデンサとなる。とりわけ有機半導体を他方の電極材料とした場合の耐電圧及び半田耐熱性に対する改善効果が大きい。

このような特性を持つ本発明のコンデンサは、例えば、アナログ回路及びデジタル回路中で多用されるバイパスコンデンサ、カップリングコンデンサとしての用途や、従来のタンタルコンデンサの用途に適用できる。

一般に、このようなコンデンサは電子回路中で多用されるので、本発明の高容量、低ESR、耐電圧性、半田耐熱性の良好なコンデンサを用いれば、特にクロック数の高い集積回路における電子部品の配置や排熱の制約が緩和され、信頼性の高い電子回路を、従来よりも狭い空間に収めることができる。

さらに、本発明のコンデンサを用いれば、従来よりも小型で信頼性の高い電子機器、例えば、コンピュータ、PCカード等のコンピュータ周辺機器、携帯電話などのモバイル機器、家電製品、車載機器、人工衛星、通信機器等を得ることができる。

【実施例】

【0079】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

各例における窒化珪素の含有量、窒化珪素とニオブの混合層の厚さ、コンデンサの容量、耐電圧性、半田耐熱性は以下の方法により測定及び評価した。

【0080】

(1) 窒化珪素の含有量

島津製作所社製のICP分析装置(ICPS-2000)を用いて珪素量を、堀場製作所社製の酸素窒素分析計(EMGA-620W)を用いて窒素量を測定し、その合計を窒化珪素の量とした(珪素あるいは窒素を含有するニオブを原料に用いた場合は、原料に含まれる珪素あるいは窒素を引いた量を窒化珪素含有量とした)。

窒化珪素含有量 = (珪素分析量 - 原料に含まれる珪素量) + (窒素分析量 - 原料に含まれる窒素量)

【0081】

(2) 窒化珪素とニオブの混合層の厚さ

粉体の切断面について、日立製作所社製のTEM測定機(HF-2200)、及び日本電子社製のEPMA測定機(JXA8900)を用いて窒化珪素とニオブの混合層の厚さを測定した。

【0082】

(3) コンデンサの容量

室温において、作製したチップ型コンデンサの端子間にアジレント(Agilent Technologies)社製LCR測定機(4294A)を接続し、バイアス1.5V、120Hzで容量を測定した。

【0083】

(4) コンデンサの耐電圧性

電解酸化電圧を 20 V にして作製したチップ型コンデンサの端子間に、室温において、直流電圧 1 V ~ 20 V の各電圧を 1 分間印加し続けた後に測定された電流値を、チップに加工したコンデンサの漏れ電流値とした。横軸を印加した直流電圧、縦軸を漏れ電流値としてグラフ化し、漏れ電流値の変曲点における印加電圧（変曲点が 2 つ以上ある場合は、最も低い変曲点の電圧）を使用可能な最大電圧として、各種コンデンサを比較した。電圧の高い方が、耐電圧が良好と判断される。

【0084】

(5) 半田耐熱性

作成したコンデンサを厚さ 1.5 mm の積層基板に半田と共に搭載して、リフロー炉を 3 回通した後、6.3 V の電圧を印加したときの漏れ電流値（LC と略記することがある。）を測定した。LC 値が 0.05 CV（C はコンデンサの容量を表し、V は印加電圧を表す。）以下となる個数を数えた。この個数が多いほど、半田耐熱性が良好と判断できる。リフローの条件は、最高到達温度 260℃ とし、230℃ 以上を 60 秒間保持する条件とした。リフロー炉において、コンデンサは 3 回加熱されることになり、実用的な熱履歴（例えば、基板の表面に実装した部品の半田付け、裏面に実装した部品の半田付け、後付け部品の半田付け、を実施した場合の 3 回の熱履歴）に対しての評価が可能となる。

【0085】

また、実施例 44 ~ 58 及び比較例 1 ~ 6 のコンデンサは以下の 1 ~ 4 のいずれかの作製方法により作製した。

【0086】

コンデンサの作製法 1:

20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成したニオブ陽極焼結体を各 100 個用意した。次に、60% 硝酸マンガンス溶液に浸漬後 220℃ で 30 分加熱することを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に対電極層として二酸化マンガンを形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0087】

コンデンサの作製法 2:

20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成したニオブ焼結体を各 100 個用意した。次に、35% 酢酸鉛水溶液と 35% 過硫酸アンモニウム水溶液の 1:1（容量比）混合液に浸漬後、40℃ で 1 時間反応させることを繰り返して、誘電体酸化皮膜上に対電極層として二酸化鉛と硫酸鉛の混合層を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0088】

コンデンサの作製法 3:

20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成したニオブ焼結体を各 100 個用意した。次に、誘電体酸化被膜の上に、過硫酸アンモニウム 10% 水溶液とアントラキノンスルホン酸 0.5% 水溶液の等量混合液を接触させた後、ピロール蒸気を触れさせる操作を少なくとも 5 回行うことによりポリピロールからなる対電極（対極）を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0089】

コンデンサの作製法 4:

20 V の電圧で、0.1% リン酸水溶液を用い、6 時間電解酸化して、表面に誘電体酸化皮膜を形成したニオブ焼結体を各 100 個用意した。次に、このニオブ焼結体を、過硫

酸アンモニウム25質量%を含む水溶液(溶液1)に浸漬した後引き上げ、80℃で30分乾燥させ、次いで誘電体を形成した焼結体を、3,4-エチレンジオキシチオフェン18質量%を含むイソプロパノール溶液(溶液2)に浸漬した後引き上げ、60℃の雰囲気中に10分放置することで酸化重合を行った。これを再び溶液1に浸漬し、さらに前記と同様に処理した。溶液1に浸漬してから酸化重合を行うまでの操作を8回繰り返した後、50℃の温水で10分洗浄を行い、100℃で30分乾燥を行うことにより、導電性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)からなる対電極(対極)を形成した。引き続き、その上に、カーボン層、銀ペースト層を順次積層した。次にリードフレームを載せた後、全体をエポキシ樹脂で封止して、チップ型コンデンサを作製した。

【0090】

実施例1:ニオブ粉の製造

ニオブインゴットを水素化したのち、粉碎する方法で得られた平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の水素化ニオブ粉2000gを用意した。0.5質量%のフッ化水素酸、1.0質量%の硝酸及び1.0質量%の過酸化水素を含む混酸溶液20Lに、水温が10℃を超えないように、攪拌しながらこの水素化ニオブ粉を添加した。さらに、水温が10℃を超えないように15分間攪拌を継続した。水酸化カリウム水溶液でpHを7に調整し、遠心分離機で粉体を沈殿させた。上澄みを除去した後、イオン交換水10Lを用いて粉体を懸濁し、遠心分離機で粉体を沈殿させた後、上澄みを除去する方法を10回繰り返した。 $1\times 10^2\text{Pa}$ の減圧下、50℃の条件で減圧乾燥して、エッチングピットを形成した水素化ニオブ粉を得た。

アルゴン雰囲気下、エッチングピットを形成した水素化ニオブ粉1000gに対して、平均粒子径が20nmの窒化珪素粉を300g添加し、混合機で10分間混合したのち、周波数20kHz、300Wの超音波を10秒照射した。さらに、室温下、10分間混合し、10秒間超音波照射する方法を20回繰り返した。

この水素化ニオブ粉と窒化珪素粉の混合物1300gをイオン交換水10Lに懸濁したのち、遠心分離機で水素化ニオブ粉を沈殿させ、過剰の窒化珪素粉末を含む上澄みを除去した。この操作を3回繰り返して、エッチングピットに窒化珪素粉を含有する水素化ニオブ粉の湿体を得た。

この湿体をイオン交換水2000mlに懸濁した溶液に、平均粒子径が20nmのニオブ粉(酸素含有量が約13%)100gと平均粒子径が3mmのニオブビーズを入れ、振とう混合機で10時間混合した。この時、内温が50℃を超える場合は、振とう混合機を止め、十分に冷却した後、振とうを再開する方法を行った。目開きが1mmの標準篩を用いて、この懸濁液からニオブビーズを除去した後、遠心分離機で粉体を沈降させたのち、上澄みを除去した。得られた湿体を $1\times 10^2\text{Pa}$ の減圧下、50℃の条件で減圧乾燥したのち、 $1\times 10^2\text{Pa}$ 以下の減圧下、450℃の条件で脱水素して、粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ粉を得た。

このニオブ粉の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であり、窒化珪素含有量は240質量ppm、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは、54nmであった。

【0091】

実施例2:ニオブ粉の製造

酸化ニオブを還元する方法で、約 $0.5\mu\text{m}$ の粒子が凝集した平均粒径 $4\mu\text{m}$ のニオブ凝集粉2000gを用意した。20質量%のアンモニア水溶液20Lに、攪拌しながらニオブ粉を添加した。さらに、50時間攪拌を継続したのち、遠心分離機で粉体を沈殿させた。上澄みを除去した後、イオン交換水10Lを用いて粉体を懸濁し、遠心分離機で粉体を沈殿させた後、上澄みを除去する方法を10回繰り返した。 $1\times 10^2\text{Pa}$ の減圧下、50℃の条件で減圧乾燥して、エッチングピットを形成したニオブ粉を得た。

アルゴン雰囲気下、エッチングピットを形成したニオブ粉1000gに対して、平均粒子径が10nmの窒化珪素粉を200g添加し、混合機で10分間混合したのち、周波数20kHz、300Wの超音波を10秒照射した。さらに、室温下、10分間混合し、10秒間超音波照射する方法を20回繰り返した。

このニオブ粉と窒化珪素粉の混合物 1200 g をイオン交換水 10 L に懸濁したのち、遠心分離機でニオブ粉を沈殿させ、過剰の窒化珪素粉末を含む上澄みを除去した。この操作を 3 回繰り返して、エッチングピットに窒化珪素粉を含有するニオブ粉の湿体を得た。

この湿体をイオン交換水 2000 ml に懸濁した溶液に、平均粒子径が 5 μm のニオブビーズを入れ、振とう混合機で 10 時間混合した。内温が 50 $^{\circ}\text{C}$ を超える場合は、振とう混合機を止め、十分に冷却した後、振とうを再開する方法を行った。目開きが 1 mm の標準篩いを用いて、この懸濁液からニオブビーズを除去した後、遠心分離機で粉体を沈降させたのち、上澄みを除去した。得られた湿体を $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ の減圧下、50 $^{\circ}\text{C}$ の条件で減圧乾燥して、粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ粉を得た。

このニオブ粉の平均粒子径は 1 μm であり、窒化珪素含有量は 130 質量 ppm、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは、25 nm であった。

【0092】

実施例 3～13：ニオブ粉の製造

実施例 3、5、7 及び 9 は実施例 1 と同様な方法を用い、エッチング液として 0.2～1.5 質量% のフッ化水素酸と 0.4～3.0 質量% の硝酸と 0.4～3.0 質量% の過酸化水素の混酸水溶液を用い、-30 $^{\circ}\text{C}$ ～10 $^{\circ}\text{C}$ でエッチングを行ない、実施例 4、6 及び 8 は実施例 1 と同様な方法を用い、エッチング液としてトリフルオロ酢酸を水-エタノール溶液に溶解した 10～20% トリフルオロ酢酸溶液を用い、0 $^{\circ}\text{C}$ ～40 $^{\circ}\text{C}$ でエッチングを行ない、実施例 10～13 は実施例 2 と同様な方法を用い、エッチング液としてアンモニアを水-エタノール溶液に溶解した 15～20 質量% アンモニア溶液を用い、20 $^{\circ}\text{C}$ ～60 $^{\circ}\text{C}$ でエッチングを行ない、さらに 10～50 nm の平均粒子径を有する窒化珪素を用いて粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ粉を得た。その物性を表 1 に示す。

【0093】

【表 1】

実施例	ニオブ種	平均 粒子径 μm	窒化珪素 含有量 ppm	混合層 の厚さ nm	比表面積 m^2/g
実施例 1	ニオブ	0.5	240	54	8.6
実施例 2	ニオブ	1.0	130	25	2.3
実施例 3	ニオブ	0.3	100	10	20
実施例 4	ニオブ	0.3	1200	59	21
実施例 5	ニオブ	0.5	1600	100	9.3
実施例 6	ニオブ	0.5	4800	120	8.9
実施例 7	ニオブ	0.5	12400	130	8.7
実施例 8	ニオブ	0.5	21800	130	9.1
実施例 9	ニオブ	0.5	65200	140	9.7
実施例 10	ニオブ	0.8	960	150	3.5
実施例 11	ニオブ	0.8	7300	210	3.1
実施例 12	ニオブ	1.3	78000	350	1.2
実施例 13	ニオブ	1.6	131000	450	0.8

【0094】

実施例 14：ニオブ粉の製造

実施例 1 で得られたニオブ粉を、窒素雰囲気下、360 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間加熱して、窒化反応を行った。得られた粉体の窒化量は 4000 ppm であった。この粉体の物性を表 2 に示す。

【0095】

実施例 15～20：ニオブ粉の製造

表 2 に記載のニオブ種を用い、実施例 15 及び 16 は実施例 1 と同様な方法を用い、エッチング液として 0.2～1.5 質量% のフッ化水素酸と 0.4～3.0 質量% の硝酸と 0.4～3.0 質量% の過酸化水素の混酸水溶液を用い、 -30°C ～ 10°C でエッチングを行ない、実施例 17 及び 18 は実施例 1 と同様な方法を用い、エッチング液としてトリフルオロ酢酸を水-エタノール溶液に溶解した 10～20% トリフルオロ酢酸溶液を用い、 0°C ～ 40°C でエッチングを行ない、実施例 19 及び 20 は実施例 2 と同様な方法を用い、エッチング液としてアンモニアを水-エタノール溶液に溶解した 15～20 質量% アンモニア溶液を用い、 20°C ～ 60°C でエッチングを行ない、さらに 10～50 nm の平均粒子径を有する窒化珪素を用いて粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ粉を得た。その物性を表 2 に併せて示す。

【0096】

【表 2】

実施例	ニオブ種	平均 粒子径 μm	窒化珪素 含有量 ppm	混合層の 厚さ nm	比表面積 m^2/g
実施例 14	一部窒化したニオブ (窒素含有量 4000ppm)	0.5	240	55	9.4
実施例 15	一窒化ニオブを含むニオブ (モル比 Nb:Nb ₂ N=99:1)	0.5	170	34	9.9
実施例 16	ニオブ-珪素合金 (原子比 Nb:Si=94:6)	0.5	530	58	8.8
実施例 17	ニオブ-レニウム-珪素合金 (原子比 Nb:Re:Si =92:0.5:7.5)	0.5	820	64	9.6
実施例 18	ニオブ-タンタル合金 (原子比 Nb:Ta=98:2)	0.5	330	52	8.5
実施例 19	ニオブ-ジルコニウム合金 (原子比 Nb:Zr=98:2)	0.5	1400	100	9.2
実施例 20	一酸化ニオブ粉	0.5	140	61	9.4

【0097】

実施例 21：造粒粉の製造

実施例 1 と同様な方法で得られた粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ粉 1000 g、トルエン 1000 ml、空孔形成材として平均粒子径が $1\mu\text{m}$ の酸化バリウム 150 g と平均粒子径が $3\mu\text{m}$ の酸化バリウム 60 g をニオブ製のポットに入れ、さらに平均粒子径が 5 mm のニオブビーズを加えて、振とう混合機で 1 時間混合した。ニオブビーズを除去した混合物をニオブ製のバットに入れ、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 50°C の条件で乾燥した。続いて、この混合物を $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、 1150°C で 12 時間焼結した。品温が 30°C 以下になるまで冷却した後、0.1% の酸素を含むアルゴンを品温が 30°C を超えないように徐々に添加してニオブ粉体表面に薄い酸化膜を形成させた。得られた、酸化バリウム混合のニオブ焼結塊をロールグラニューレーターで解砕し、平均粒子径 $105\mu\text{m}$ の酸化バリウム混合のニオブ解砕粉を得た。

この酸化バリウム混合のニオブ解砕粉 500 g とイオン交換水 1000 g をテフロン（登録商標）製の容器に入れ、 15°C 以下になるように冷却した。これとは別に、 15°C 以

下に冷却した、60%硝酸600g、30%過酸化水素150g、イオン交換水750gを混合した水溶液を用意し、この水溶液500gを攪拌しながら、水温が20℃を越えないように酸化バリウム混合のニオブ解砕粉懸濁水溶液に滴下した。滴下終了後、さらに1時間攪拌を継続し、30分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水2000gを加え、30分攪拌の後、30分静置した後、デカンテーションした。この作業を5回繰り返し、さらに、ニオブ解砕粉をテフロン（登録商標）製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら4時間水洗浄を行った。この時の洗浄水の電気伝導度は、 $0.9 \mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

水洗浄を終了したニオブ解砕粉を、減圧下、50℃で乾燥し、表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ造粒を得た。このニオブ造粒粉の平均粒子径は $125 \mu\text{m}$ であり、窒化珪素含有量は240質量ppm、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは65nmであった。このニオブ造粒粉の物性を表3に示す。

【0098】

実施例22～28：造粒粉の製造

実施例4（実施例22）、実施例6（実施例23）、実施例8（実施例24）、実施例14（実施例25）、実施例16（実施例26）、実施例18（実施例27）及び実施例20（実施例28）と同様な方法で得られたニオブ一次粉を用い、実施例21と同様な方法で、空孔形成材として平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 及び／または $3 \mu\text{m}$ の酸化バリウム、酸化カルシウム、または酸化マグネシウムを用い、表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ造粒粉を作成した。このニオブ造粒粉の物性を表3に示す。

【0099】

【表 3】

実施例 番号	1次粉	平均粒子径 μm	窒化珪素 含有量 ppm	混合層 の厚さ nm	嵩密度 g/ml	タッピング 密度 g/ml	安息角 度	細孔直径 ピーク 数 個	細孔直径 ピーク μm	比表面積 m^2/g
実施例21	実施例1	125	240	65	0.9	1.1	45	2	0.7, 2.9	4.2
実施例22	実施例4	90	1200	72	0.8	1.0	49	2	0.6, 2.8	11
実施例23	実施例6	105	4800	149	0.9	1.1	41	2	0.8, 3.0	4.4
実施例24	実施例8	150	21800	153	0.8	1.0	46	2	0.8, 2.7	4.7
実施例25	実施例14	75	240	63	1.0	1.2	39	2	0.8, 2.7	4.1
実施例26	実施例16	110	530	73	0.9	1.1	41	2	0.7, 2.9	4.2
実施例27	実施例18	210	330	61	0.8	1.0	40	2	0.6, 2.8	4.4
実施例28	実施例20	95	140	72	0.8	1.0	39	2	0.7, 2.8	4.8

【0100】

実施例 29: 焼結体の製造

室温下、カンファ 50 g をトルエン 1000 ml に溶解させた。この溶液に実施例 5 と同様な方法で得られた粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ粉 840 g、平均粒子径 $0.7 \mu\text{m}$ の酸化バリウム粉 80 g 及び平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ の酸化バリウム 80 g を分散させた。2 mm のニオブビーズを用いて、ダイノミルで 1 時間混合した。このスラリーをナウターミキサーに入れ、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 80°C の条件で減圧乾燥すると共に造粒して、平均粒径が $120 \mu\text{m}$ の酸化バリウムとカンファとニオブの混合造粒物を得た。この混合造粒物を $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以下の減圧下、 480°C でカンファを除去して、平均粒径が $120 \mu\text{m}$ の硬いニオブと酸化バリウムの混合造粒物 1000 g を得た。

トルエン 500 ml にポリイソブチルメタクリレート 30 g を溶解した溶液に硬いニオブと酸化バリウムの混合造粒物を分散し、コニカルドライヤーを用い、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 80°C の条件で減圧乾燥して、平均粒径が $120 \mu\text{m}$ のニオブと酸化バリウムとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。

この混合造粒物をタンタル素子自動成形機（株式会社精研製、TAP-2R）のホッパーに入れ、 $0.3 \text{ mm } \phi$ のニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ $3.3 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm} \times 4.3 \text{ mm}$ （約 25 mm^3 ）となるように成形体を作製した。この成形体のニオブ換算成形体密度は 2.8 g/ml （ニオブ量 72 mg）であった。

次にこの成形体を $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ で 3 時間加熱し、ポリイソブチルメタクリレートを分解除去し、 $4 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧下、 1150°C で 60 分間放置して焼結したのち、品温が 30°C 以下になるまで冷却した。 0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30°C を越えないように徐々に加えては減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8 時間以上放置して酸化バリウム混合のニオブ焼結体を取り出した。

この酸化バリウム混合のニオブ焼結体 1000 個とイオン交換水 1000 g をテフロン（登録商標）製の容器に入れ、 15°C 以下になるように冷却した。これとは別に、 15°C 以下に冷却した、60%硝酸 600 g、30%過酸化水素 150 g 及びイオン交換水 750 g を混合した水溶液を用意し、この水溶液 500 g を攪拌しながら、水温が 20°C を越えないように酸化バリウム混合のニオブ焼結体とイオン交換水の入っている容器に滴下し、酸化バリウムを溶解した。滴下終了後、さらに 2 時間攪拌を継続し、30 分静置した後、デカンテーションした。イオン交換水 2000 g を加え、30 分攪拌後、30 分静置した後、デカンテーションした。この作業を 5 回繰り返し、さらに、ニオブ焼結体をテフロン（登録商標）製のカラム入れ、イオン交換水を流しながら 4 時間水洗浄を行い、酸化バリウムをバリウム塩として除去した。このときの洗浄水の電気伝導度は、 $0.9 \mu\text{S/cm}$ であった。

このニオブ焼結体を $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、 50°C の条件で減圧乾燥したのち、品温が 30°C 以下になるまで冷却した。 0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が 30°C を越えないように徐々に加えては減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8 時間以上放置してニオブリード線が植設された表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ陽極焼結体を得た。この陽極焼結体の体積は約 22 mm^3 で、焼結体密度は 3.2 g/ml であり、比表面積 $0.0077 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ で、空孔率は 63% であった。また、 $0.7 \mu\text{m}$ と $2 \mu\text{m}$ に細孔直径分布のピークトップを有し、直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔の容積分合計が、全空孔容積の 17 体積% であった。また、窒化珪素含有量は 1600 質量 ppm、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは 118 nm であった。

【0101】

実施例 30～32: 焼結体の製造

実施例 30 は実施例 15 と、実施例 31 は実施例 17 と、実施例 32 は実施例 19 と同様な方法で粉体粒子表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ粉を得た。このニオブ粉を用い、実施例 29 と同様な方法でニオブリード線が植設された表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ陽極焼結体を得た。この焼結体の物性を表 4 に示す。

【0102】

実施例 33: 焼結体の製造

実施例 21 と同様な方法で表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ造粒粉を得た。トルエン 500 ml にポリイソブチルメタクリレート 30 g を溶解した溶液に、前記ニオブ造粒粉を分散し、 1×10^2 Pa、80℃の条件で減圧乾燥して、平均粒径が $125 \mu\text{m}$ のニオブとポリイソブチルメタクリレートの混合造粒物を得た。この混合造粒物をタンタル素子自動成形機（株式会社精研製、TAP-2R）のホッパーに入れ、 $0.3 \text{ mm } \phi$ のニオブ線と共に自動成形し、大きさがおよそ $3.3 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm} \times 4.3 \text{ mm}$ （約 25 mm^3 ）となるように成形体を作製した。この成形体のニオブ換算成形体密度は 2.8 g/ml （ニオブ量 72 mg）であった。

次にこの成形体を 1×10^{-2} Pa、250～400℃で3時間加熱し、ポリイソブチルメタクリレートを分解除去し、 4×10^{-3} Pa の減圧下、1250℃で30分間放置して焼結したのち、品温が30℃以下になるまで冷却した。0.1 体積%の酸素を含む窒素ガスを品温が30℃を越えないように徐々に加えては減圧除去する操作を、品温が変化しなくなるまで繰り返した後、8時間以上放置して、表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ陽極焼結体を得た。

この陽極焼結体の体積は約 22 mm^3 で、焼結体密度は 3.2 g/ml であり、比表面積 $0.0059 \text{ m}^2/\text{mm}^3$ で、空孔率は63%であった。また、 $0.7 \mu\text{m}$ と $2.3 \mu\text{m}$ に細孔直径ピークトップを有し、 $1 \mu\text{m}$ 以上の細孔容積が、全空孔容積の12体積%であった。また、窒化珪素含有量は240質量ppm、窒化珪素とニオブの混合層の厚さは65 nm であった。

【0103】

実施例 34～40: 焼結体の製造

実施例 34 は実施例 22 と、実施例 35 は実施例 23 と、実施例 36 は実施例 24 と、実施例 37 は実施例 25 と、実施例 38 は実施例 26 と、実施例 39 は実施例 27 と、実施例 40 は実施例 28 と同様な方法で表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層をもつニオブ造粒粉を得た。このニオブ造粒粉を用い、実施例 33 と同様な方法でニオブリード線が植設された表面近傍に窒化珪素とニオブの混合層を持つニオブ陽極焼結体を作製した。この焼結体の物性を表4に示す。

【0104】

実施例 41～43: 焼結体の製造

実施例 29 と同様な方法で、 $0.3 \text{ mm } \phi$ のニオブ線と共に自動成形し、実施例 41 は、大きさがおよそ $2.6 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm}$ （約 12 mm^3 ）、実施例 42 は、大きさがおよそ $4.3 \text{ mm} \times 2.3 \text{ mm} \times 5.6 \text{ mm}$ （約 55 mm^3 ）、実施例 43 は、大きさがおよそ $5.5 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 7.2 \text{ mm}$ （約 119 mm^3 ）の成形体を得たのち、焼結して、焼結体を得た。その焼結体の体積は、実施例 41 は約 11 mm^3 、実施例 42 は約 48 mm^3 、実施例 43 は約 105 mm^3 であった。この焼結体の物性を表4に示す。

【0105】

【表4】

実施例	1次粉	焼結体 体積 mm ³	窒化珪素 含有量 ppm	混合層の 厚さ nm	比表面積 m ² /mm ³	空孔率 %	細孔直径 ピーク数 個	細孔直径 ピーク μm	1μm以上の 細孔容積 %
実施例29	実施例5	22	1600	118	0.0077	63	2	0.7, 2.0	17
実施例30	実施例15	22	170	40	0.0076	61	2	0.6, 2.1	16
実施例31	実施例17	22	820	75	0.0079	62	2	0.6, 1.9	16
実施例32	実施例19	22	1390	119	0.0080	63	2	0.7, 2.1	17
実施例33	実施例21	22	240	65	0.0059	63	2	0.7, 2.3	14
実施例34	実施例22	22	1200	71	0.0144	62	2	0.6, 2.3	13
実施例35	実施例23	22	4700	151	0.0058	62	2	0.8, 2.4	13
実施例36	実施例24	22	21700	155	0.0059	62	2	0.7, 2.4	14
実施例37	実施例25	22	240	63	0.0055	61	2	0.7, 2.3	13
実施例38	実施例26	22	530	76	0.0055	61	2	0.7, 2.4	13
実施例39	実施例27	22	330	63	0.0057	62	2	0.6, 2.3	13
実施例40	実施例28	22	140	70	0.0059	62	2	0.7, 2.4	14
実施例41	実施例1	11	240	62	0.0076	63	2	0.7, 2.0	17
実施例42	実施例1	48	250	65	0.0077	62	2	0.7, 1.9	16
実施例43	実施例1	105	240	62	0.0077	62	2	0.7, 2.0	16

【0106】

実施例 44～58: コンデンサの製造

実施例 29～43 で焼結体を作成した方法で、同様の焼結体を各々 100 個作成した。各焼結体を 0.1% 燐酸水溶液中で 80℃、600 分、20V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法 1～4 のいずれかの方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作製したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表 5 に示す。

【0107】

比較例 1: フッ化ニオブ酸カリウムによるニオブ粉を用いたコンデンサ

ニッケル製坩堝中、80℃で十分に真空乾燥したフッ化ニオブ酸カリウム 5000g に、フッ化ニオブ酸カリウムの 10 倍モル量のナトリウムを投入し、アルゴン雰囲気下 1000℃で 20 時間還元反応を行った。反応後冷却させ、還元物を水洗した後に、95% 硫酸、水で順次洗浄した後に真空乾燥した。さらにニオブボール入りのニオブ製ポットのボールミルを用いて 40 時間粉碎した後、粉碎物を 50% 硝酸と 10% 過酸化水素水の 3:2 (質量比) 混合液中に浸漬攪拌した。その後、pH が 7 になるまで充分水洗して不純物を除去し、真空乾燥した。得られたニオブ粉の平均粒子径は 0.5 μm であった。

実施例 21 と同様の方法で平均粒子径が 100 μm の造粒粉を得たのち、実施例 33 と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たないニオブ焼結体を得た。

この焼結体 100 個について、0.1% 燐酸水溶液中で 80℃、600 分、20V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法 4 の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表 5 に示す。

【0108】

比較例 2: 一部窒化したニオブ粉を用いたコンデンサ

ニオブインゴット 1000g を SUS304 製の反応容器に入れ、400℃で 10 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、ニオブボールを入れたニオブ製のポットに入れ 10 時間粉碎した。次に、スパイクミルに、この水素化物を水で 20 体積%のスラリーにしたもの及びニオブボールを入れ、40℃以下で 10 時間湿式粉碎して水素化ニオブの粉碎スラリーを取得し、遠心分離したのち上澄みを除去して、水素化ニオブ粉の湿体を得た。この湿体を、133Pa、50℃の条件で減圧乾燥した後、 1×10^{-2} Pa、400℃で 4 時間加熱し水素化ニオブを脱水素してニオブとし、室温まで冷却した。さらに加圧下、窒素を流通させ、300℃で 3 時間、窒化处理を行い、約 1000g の一部窒化したニオブ粉を得た。この水素化ニオブ粉の平均粒子径は 0.5 μm であり、窒素含有量は 0.38 質量%であった。

この粉体を、実施例 21 と同様の方法で平均粒子径が 110 μm の造粒粉としたのち、実施例 33 と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たないニオブ焼結体を得た。

この焼結体 100 個について、0.1% 燐酸水溶液中で 80℃、600 分、20V で化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法 4 の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表 5 に示す。

【0109】

比較例 3: 一部窒化したニオブ-珪素合金を用いたコンデンサ

ニオブ-珪素合金 (原子比 Nb:Si = 94:6) インゴット 1000g を SUS304 製の反応容器に入れ、400℃で 10 時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ合金塊を、ニオブボールを入れたニオブ製のポットに入れ 10 時間粉碎した。次に、スパイクミルに、この水素化物を水で 20 体積%のスラリーにしたもの及びニオブボー

ルを入れ、40℃以下で10時間湿式粉碎して水素化ニオブ-珪素合金の粉碎スラリーを取得し、遠心分離したのち上澄みを除去して、水素化されたニオブ-珪素合金粉の湿体を得た。この湿体を、133Pa、50℃の条件で減圧乾燥した後、 1×10^{-2} Pa、400℃で4時間加熱し水素化ニオブ-珪素合金を脱水素してニオブ-珪素合金とし、室温まで冷却した後、さらに加圧下、窒素を流通させ、300℃で3時間、窒化処理を行い、約1000gの一部窒化したニオブ-珪素合金粉を得た。この原料水素化ニオブ-珪素合金粉の平均粒子径は $0.5 \mu\text{m}$ であり、その窒素含有量は0.35質量%であった。

この粉体を、実施例21と同様の方法で平均粒子径が $95 \mu\text{m}$ の造粒粉を得たのち、実施例33と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たないニオブ-珪素合金の焼結体を得た。

この焼結体100個について、0.1%磷酸水溶液中で80℃、600分、20Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法4の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表5に示す。

【0110】

比較例4：還元による一酸化ニオブ粉を用いたコンデンサ

フレーク状ニオブ粉末211gと Nb_2O_5 粉末119gを混合して、タンタル製のトレイに配置した。このトレイを、減圧加熱処理炉に配置して、1000℃に加熱した。水素ガスを炉に入れ、圧力を 2×10^4 Paに調整した。温度をさらに調整して1250℃にし、これを30分間にわたって維持した。すべての水素ガスを炉から除去したのち、アルゴンガスを炉に入れた。温度を1050℃に低下させ、温度を1050℃に維持したまま、圧力が 5×10^{-2} Paになるまでアルゴンガスを炉から抜き出した。この温度で、 9.3×10^4 Paになるまでアルゴンガスを炉に入れ、炉を60℃になるまで冷却した。さらに、 9.3×10^4 Paになるまでアルゴンガスを入れ、101kPaになるまで空気を満たした。4分後に、1.3Paまで減圧した。その後、アルゴンガスにより 8.0×10^4 Paまで、続いて空気により101kPaになるまで再充填し4分間にわたり維持した。容器を1.3Paまで減圧した。その後、アルゴンガスにより 5.3×10^4 Paまで、続いて空気により101kPaになるまで再充填した。4分後、容器を1.3Paまで減圧した。その後、アルゴンガスによって 2.7×10^4 Paまで、続いて空気により101kPaまで容器を再充填して、4分間維持した。容器を1.3Paまで減圧した。空気により101kPaまで容器を再充填し、4分間維持した。容器を1.3Paまで減圧した。アルゴンガスによって101kPaまで容器を再充填し、解放して試料を取り出した。40メッシュのふるいを通し、Nb、NbOを含有するニオブ粉を得た。

このニオブ粉を用いて実施例33と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たないニオブ焼結体を得た。

この焼結体100個について、0.1%磷酸水溶液中で80℃、600分、20Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法4の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表5に示す。

【0111】

比較例5： SiO_2 で被覆されたニオブ粉を用いたコンデンサ

ニオブインゴット1000gをSUS304製の反応容器に入れ、400℃で10時間水素を導入し続けた。冷却後、水素化されたニオブ塊を、ニオブボールを入れたニオブ製のポットに入れ10時間粉碎した。次に、スパイクミルに、この水素化物を水で20体積%のスラリーにしたもの及びニオブボールを入れ、さらに平均粒子径が20nmの非晶質 SiO_2 を10g加えた後、40℃以下で10時間湿式粉碎して水素化ニオブの粉碎スラリーを取得し、遠心分離したのち上澄みを除去して、水素化ニオブ粉の湿体を得た。この湿体を、133Pa、50℃の条件で減圧乾燥した後、 1×10^{-2} Pa、400℃で4時間

間加熱し水素化ニオブ粉を脱水素してニオブ粉とし、室温まで冷却して、表面が SiO_2 で覆われた約1000gのニオブ粉を得た。このニオブ粉の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であり、 SiO_2 含有量は0.5質量%であった。

このニオブ粉を、実施例21と同様の方法で平均粒子径が $80\mu\text{m}$ の造粒粉を得たのち、実施例33と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たない表面が SiO_2 で覆われたニオブの焼結体を得た。

この焼結体100個について、0.1%磷酸水溶液中で 80°C 、600分、20Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作成方法4の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表5に示す。

【0112】

比較例6：シリカで被覆したニオブ粉を用いたコンデンサ

比較例5と同様な方法で、平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 、 SiO_2 含有量が1.5質量%の表面が SiO_2 で覆われたニオブ粉を得た。

このニオブ粉1000gに、削り状金属マグネシウム75gを十分に混合し、ニオブトレイに入れた。このトレイを、減圧加熱処理炉に配置して、炉内をアルゴンガス置換した。炉内のアルゴンガスを $8 \times 10^4\text{Pa}$ になるようにアルゴンを抜き出した。炉内が 450°C になるまで $8^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した。系内を約 $1 \times 10^5\text{Pa}$ に保ちながら、 450°C から $4^\circ\text{C}/\text{分}$ で 650°C まで昇温し、2時間この温度を維持した。室温まで冷却の後、 $9.3 \times 10^4\text{Pa}$ になるまでアルゴンガスを入れ、 101kPa になるまで空気を満たした。4分後に、 1.3Pa まで減圧した。その後、アルゴンガスにより $8.0 \times 10^4\text{Pa}$ まで、続いて空気により 101kPa になるまで再充填し4分間にわたり維持した。容器を 1.3Pa まで減圧した。その後、アルゴンガスにより $5.3 \times 10^4\text{Pa}$ まで、続いて空気により 101kPa になるまで再充填した。4分後、容器を 1.3Pa まで減圧した。その後、アルゴンガスによって $2.7 \times 10^4\text{Pa}$ まで、続いて空気により 101kPa まで容器を再充填して、4分間維持した。容器を 1.3Pa まで減圧した。空気により 101kPa まで容器を再充填し、4分間維持した。容器を 1.3Pa まで減圧した。アルゴンガスによって 101kPa まで容器を再充填したのち解放して、表面が金属Siで覆われたニオブ粉を得た。このニオブ粉の平均粒子径は $0.5\mu\text{m}$ であり、そのSi含有量は0.8質量%であった。

この粉体を、実施例21と同様の方法で平均粒子径が $125\mu\text{m}$ の造粒粉を得たのち、実施例33と同様な方法で、窒化珪素とニオブの混合層を持たない表面が金属Siで覆われたニオブの焼結体を得た。

この焼結体100個について、0.1%磷酸水溶液中で 80°C 、600分、20Vで化成し、焼結体表面に誘電体酸化皮膜層を形成した。次に、この化成済み焼結体をコンデンサの作製方法4の方法で陰極剤を含浸させた後、カーボンペースト、銀ペーストを順に積層し、エポキシ樹脂で封口してチップ型コンデンサを作製した。作成したコンデンサの容量、耐電圧、半田耐熱性を表5に示す。

【0113】

【表 5】

実施例	焼結体	コンデンサの 作製方法	平均容量 $\mu\text{F}/\text{個}$	ESR $\text{m}\Omega/\text{個}$	耐電圧性 V	半田耐熱性 個/個
実施例44	実施例29	3	762	26	7	100/100
実施例45	実施例30	1	757	19	7	100/100
実施例46	実施例31	2	771	20	7	100/100
実施例47	実施例32	4	774	19	6	100/100
実施例48	実施例33	4	580	29	7	100/100
実施例49	実施例34	3	1130	17	6	100/100
実施例50	実施例35	4	572	31	8	100/100
実施例51	実施例36	3	579	29	7	100/100
実施例52	実施例37	4	552	31	7	100/100
実施例53	実施例38	3	561	33	7	100/100
実施例54	実施例39	4	577	32	8	100/100
実施例55	実施例40	3	584	29	7	100/100
実施例56	実施例41	4	350	35	8	100/100
実施例57	実施例42	3	1680	15	7	100/100
実施例58	実施例43	4	3675	10	7	100/100
比較例1	----	4	490	35	4	0/100
比較例2	----	4	568	33	4	23/100
比較例3	----	4	581	31	4	31/100
比較例4	----	4	553	30	4	17/100
比較例5	----	4	573	32	4	33/100
比較例6	----	4	510	33	4	14/100

【0114】

実施例33の焼結体をコンデンサ作製方法4により作製したコンデンサと比較例6で得たコンデンサについて、耐電圧性の評価のために描いたグラフをそれぞれ図1及び図2に示す。実施例33によるコンデンサの漏れ電流の第一変曲点は7V付近に存在し、比較例6のコンデンサでは4V付近に存在することがわかる。この値が、化成電圧（本実施例及び比較例では20V）に近いほど耐電圧性は良好といえる。

【図面の簡単な説明】

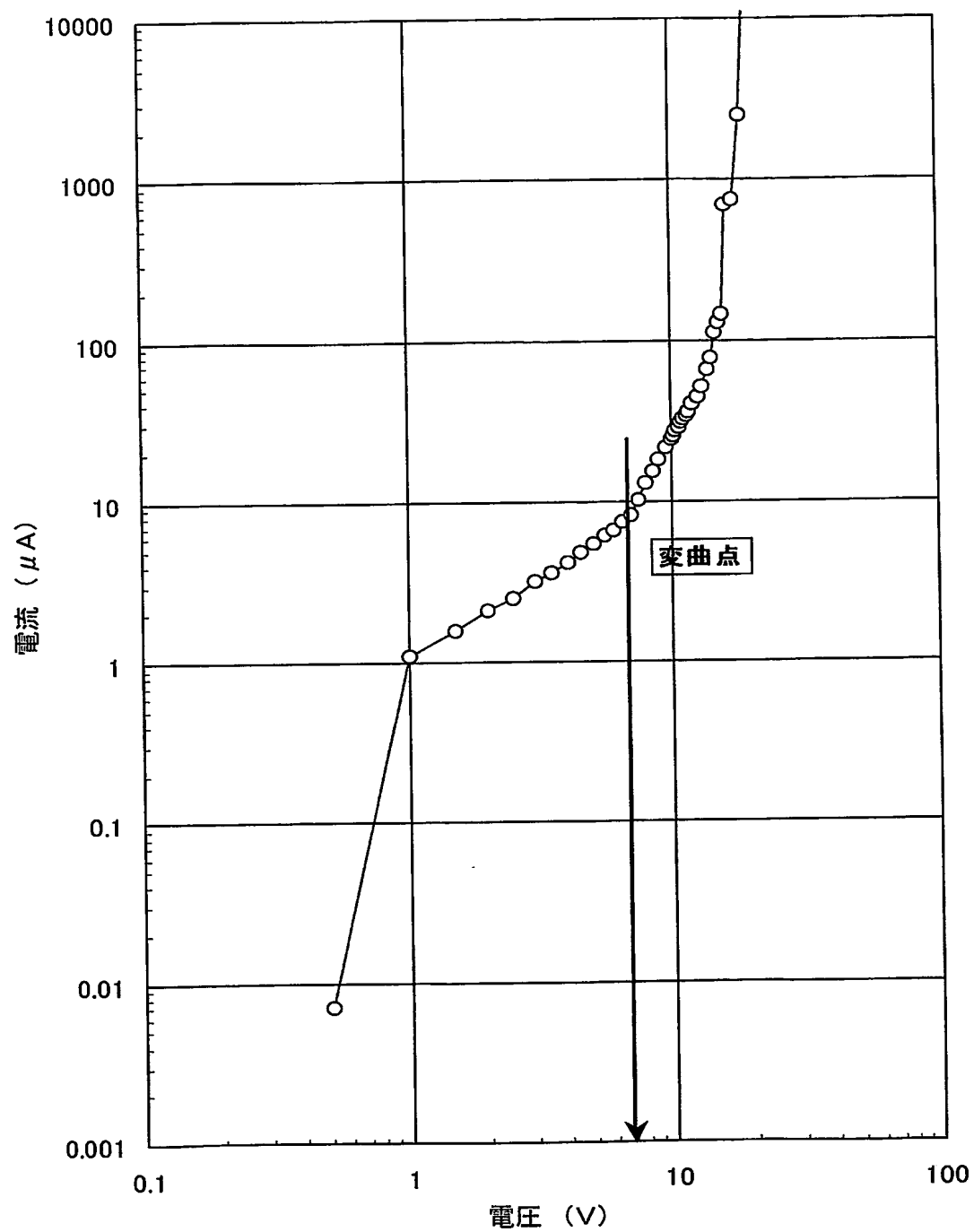
【0115】

【図1】実施例33の焼結体を用いたコンデンサの耐電圧性を示すグラフ。

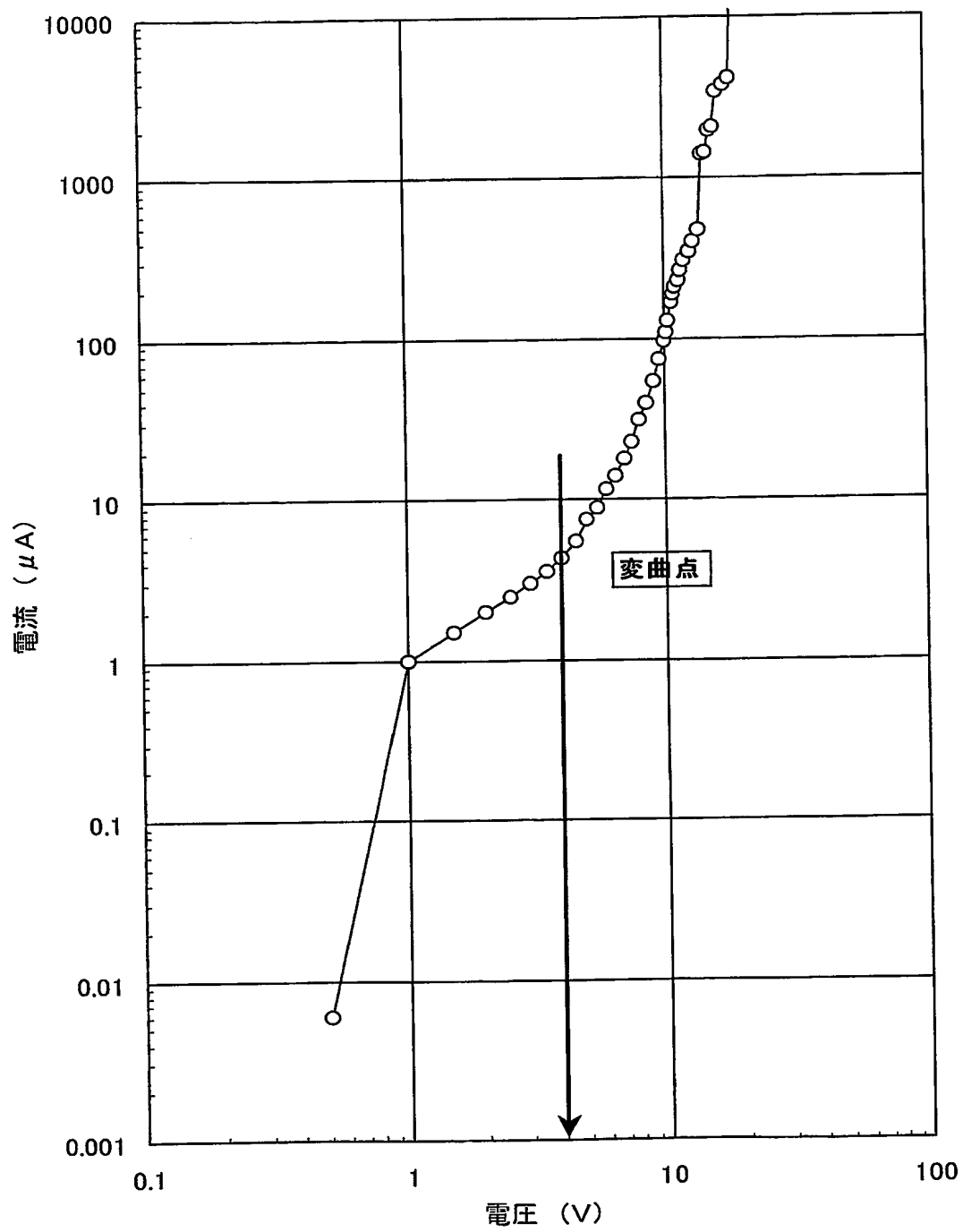
【図2】比較例6の焼結体を用いたコンデンサの耐電圧性を示すグラフ。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高容量で、漏れ電流特性、ESR特性及び $\tan \delta$ 特性が良好であり、加えて特に耐電圧特性と半田耐熱性に優れるニオブコンデンサを提供すること。

【解決手段】ニオブ層と窒化珪素とニオブの混合層とを有し、前記混合層が粉体粒子表面近傍に存在することを特徴とするコンデンサ用ニオブ粉、それを用いたニオブ造粒粉、それらを用いてなるニオブ焼結体及びその焼結体を一方の電極として用いるコンデンサ。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-380066
受付番号	50301856136
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成 15 年 11 月 14 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2003-380066

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月27日
新規登録
東京都港区芝大門1丁目13番9号
昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.